

**COMPOSITION FOR TREATING SURFACE AND SURFACE TREATING RESIN MOLDED PRODUCT**

Publication number: JP5331417 (A)

Publication date: 1993-12-14

Inventor(s): YAMAMOTO TETSUYA; YONEDA TADAHIRO; FUKU TAISEI

Applicant(s): NIPPON CATALYTIC CHEM IND

Classification:

- international: B65D25/34; C08G59/40; C08J7/04; C09D163/00; C09D183/04; C09D185/00; C09D185/00; B65D25/00; C08G59/00; C08J7/00; C09D163/00; C09D183/04; C09D185/00; C09D185/00; (IPC1-7): C09D183/04; B65D25/34; C08G59/40; C08J7/04; C09D163/00; C09D185/00; C08L63/00

- European:

Application number: JP19930007483 19930120

Priority number(s): JP19930007483 19930120; JP19920106142 19920330

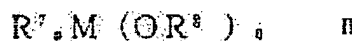
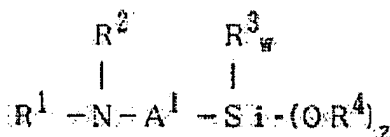
Also published as:

JP2812120 (B2)

Abstract of JP 5331417 (A)

PURPOSE: To provide the surface-treating composition comprising an amino group-containing silane compound component, a compound having two or more of functional groups capable of reacting amino groups and a solvent, and suitable for gas-barrier materials and for heat-sensitive, heat-transferring and thermal stick-preventing coatings.

CONSTITUTION: The composition comprises (A) one kind or more of silane compound components selected from A1: a silane compound of formula I [A<sup>1</sup> is an alkylene group; R<sup>1</sup> is H, lower alkyl, etc.; R<sup>2</sup> is H, lower alkyl; R<sup>3</sup> is lower alkyl, aryl, etc.; R<sup>4</sup> is H, lower alkyl, acyl, etc., (at least one of R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> is H); W is 0, 1, 2; z is an integer of 1-3 (W+2=3)], A2: the hydrolytic condensation product of A1; A3: the hydrolytic cocondensation product of A1 with an organic metal compound of formula II (M is metal element; R<sup>7</sup> is H, lower alkyl, aryl, etc.; R<sup>8</sup> is H, lower alkyl, acyl; m is 0 or a positive integer; n is 1 or a larger integer; m+n is coincident with the atomic valence of M), (B) a compound having two or more of functional groups (preferably epoxy group) capable of reacting with amino groups, and (C) a solvent.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-331417

(43) 公開日 平成5年(1993)12月14日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 183/04	P M T	8319-4 J		
B 6 5 D 25/34		B 6540-3 E		
C 0 8 G 59/40	N J J	8416-4 J		
C 0 8 J 7/04	C F C			
C 0 9 D 163/00	P K P	8830-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平5-7483	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成5年(1993)1月20日	(72) 発明者	山本 哲也 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒中央研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平4-106142	(72) 発明者	米田 忠弘 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒中央研究所内
(32) 優先日	平4(1992)3月30日	(72) 発明者	富久 大成 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒中央研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 植木 久一

(54) 【発明の名称】 表面処理用組成物および表面処理樹脂成形体

## (57) 【要約】

【目的】 ガスバリア性に優れ、透明で、可撓性被膜を形成し得る表面処理用組成物を提供することと、このような優れた特性を持つ表面処理樹脂成形体、および該表面処理用組成物を利用した感熱転写熱スティック防止剤用塗料を提供することを目的とする。

【構成】 表面処理用組成物が、分子内にアミノ基と加水分解縮合性基を有するシラン化合物 (A)、該シラン化合物 (A) の加水分解縮合物 (B)、該シラン化合物 (A) と有機金属化合物 (C) との共加水分解縮合物 (D) よりなる群から選択される1種以上のシラン化合物成分と、分子内にアミノ基と反応し得る官能基を2個以上有する化合物 (E)、および溶媒 (F) を含有するものであり、また上記化合物 (A) および/もしくは (B) と、上記有機金属化合物 (C) および/もしくは該化合物 (C) の加水分解縮合物 (G) と、上記化合物 (E)、および溶媒 (F) を含有するものである。

1

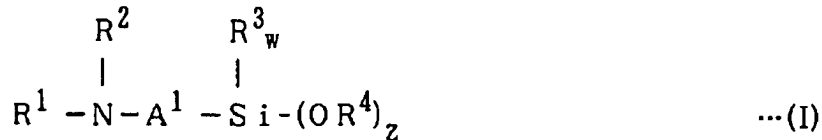
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】(1) 下記一般式(I) で示されるシラン化合物\*

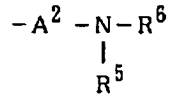
\*物(A)、

【化1】

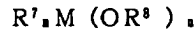


【式中A<sup>1</sup> はアルキレン基、R<sup>1</sup> は水素原子、低級アルキル基、または

【化2】



【式中A<sup>2</sup> は直接結合またはアルキレン基を、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> は水素原子または低級アルキル基を示す）で表わされる基、R<sup>2</sup> は水素原子または低級アルキル基、R<sup>3</sup>は同一※



【式中Mは金属元素、R<sup>7</sup> は同一または異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、アリール基または不飽和脂肪族残基を表わし、R<sup>8</sup> は水素原子、低級アルキル基またはアシル基を表わし、mは0または正の整数、nは1以上の整数でかつm+nは金属元素Mの原子価と一致する）よりなる群から選択される1種以上のシラン化合物成分と、分子内にアミノ基と反応し得る官能基を2個以上有する化合物(E)、および溶媒(F)を含有することを特徴とする表面処理用組成物。

【請求項2】(1) 上記一般式(I) で示されるシラン化合物(A)、

(2) 該シラン化合物(A)の加水分解縮合物(B)、よりなる群から選択される1種以上のシラン化合物成分と、上記一般式(II)で示される有機金属化合物(C)および/もしくは該有機金属化合物の加水分解縮合物(G)と、分子内にアミノ基と反応し得る官能基を2個以上有する化合物(E)、および溶媒(F)を含有することを特徴とする表面処理用組成物。

【請求項3】 上記化合物(E)におけるアミノ基と反応し得る官能基が、エポキシ基である請求項1または2に記載の表面処理用組成物。

【請求項4】 用途が感熱転写熱スティック防止剤用塗料である請求項1～3のいずれかに記載の表面処理用組成物。

【請求項5】 樹脂成形体表面の少なくとも片面を請求項1～4のいずれかに記載の表面処理用組成物で処理した表面処理樹脂成形体。

【請求項6】 用途がガスバリア材である請求項5に記載の表面処理樹脂成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ガスバリア性、透明性かつ可撓性に優れた被膜を形成し得る表面処理用組成物

※または異なる低級アルキル基、アリール基または不飽和脂肪族残基、R<sup>4</sup>は水素原子、低級アルキル基またはアシル基を意味し(ただしR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>のうち少なくとも1つが水素原子である)、wは0、1、2のいずれか、zは1～3の整数を表わす(ただしw+z=3である)】

(2) 該シラン化合物(A)の加水分解縮合物(B)、

(3) 該シラン化合物(A)と下記一般式(II)で示される有機金属化合物(C)との共加水分解縮合物(D)

…(II)

および該組成物によって表面処理されたガスバリア材および感熱転写熱スティック防止用塗料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 酸素、窒素、炭酸ガス、水蒸気等の気体の透過度が極めて小さいガスバリア材は包装材料等の分野において需要が増大している。ガスバリア性をプラスチックフィルムまたはシート等成形体材料に付与するためには、①エチレンービニルアルコール共重合体、塩化ビニリデン系共重合体、ポリメタキシリレンアジバミド等の気体不透過性素材で成形体を作成する、②これらの気体不透過性素材を他の材料にラミネートまたはコーティングする、③アルミ箔をフィルム状材料にラミネートする、④金属酸化物を蒸着する等の方法が知られている。

【0003】 しかし、①の気体不透過性素材の内、エチレンービニルアルコール共重合体やポリメタキシリレンアジバミドは吸湿性が大きく、吸湿に伴ってガスバリア性が大幅に低下するという問題があり、塩化ビニリデン系共重合体は塩素原子を含んでいるため公害の原因となる恐れがある。また、③のアルミ箔ラミネートフィルムでは、包装された内容物を外から見る事ができず、④の金属蒸着フィルムは可撓性等を低下させるため、包装時に蒸着層にクラックを生じ易く、ガスバリア性の低下を引き起こすという問題があった。

【0004】 これらの問題を解決するために、緻密な分子構造を有し、耐候性、硬度、耐薬品性に優れたポリシロキサンを用いて、プラスチックフィルムの表面処理を行なうことが研究されている。しかしながらポリシロキサンの原料として用いられるテトラアルコキシシランは、加水分解縮合反応点が4つもあるため縮合時の体積収縮率が大きく、クラックやピンホールのない被覆膜を得ることは困難であった。

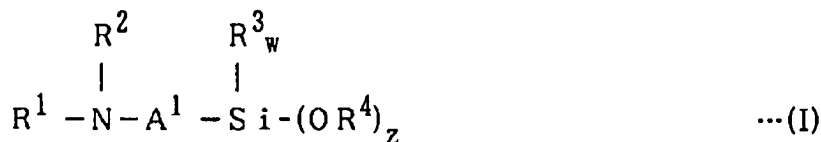
【0005】そこで加水分解縮合反応点が3つしかないアルキルトリアルコキシシランを単独もしくはテトラアルコキシシランと共加水分解縮合を行なうことによって、クラックやピンホールの発生を抑えることが提案された。しかしアルキルトリアルコキシシランは反応性が低いので、アルキルトリアルコキシシランの単独使用では縮合せずに残存する単量体が多くなり、またテトラアルコキシシランとの併用ではなかなか均一な共加水分解縮合ができないのが現状であった。さらにこれらのシラン系表面処理用組成物は、プラスチックフィルム素材との親和性がなく濡れ性が悪いので、成膜性に劣るという問題もあった。

【0006】また特開平2-286331号公報には、アルコキシシランを加水分解縮合し、プラスチックフィルムに被覆することが示されているが、この方法ではアルコキシシラン成分のみをフィルムにコーティングするため、フィルムの可撓性が著しく損なわれるものであった。

【0007】上記観点から、例えば特開平1-278574号公報には、テトラアルコキシシラン等のアルコキシシラン加水分解物を反応性ウレタン樹脂と組み合わせることによって表面処理被膜のクラックを抑えることが開示されている。しかし、反応性ウレタン樹脂は溶媒として用いられているアルコール類と反応するため、アルコキシシラン加水分解物と反応性ウレタン樹脂が充分複合化されずに相分離を起こして、被膜が不透明になることがあった。

【0008】一方、近年ファクシミリやプリンターに、加熱時に発色するような2成分を分散した感熱発色層を基材上に設けた感熱記録方式が多用されている。しかしながらこの方式は、保存性が悪い、記録後改ざんされやすい、耐溶剤性に劣る等の欠点を有している為、これらの欠点を改良するものとして、転写型の感熱記録方式が知られている。

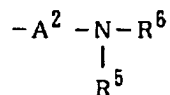
【0009】転写型感熱記録方式とは、受容シート（例えば普通紙）に感熱転写体を通して加熱ヘッドの熱パル\*



【式中A<sup>1</sup> はアルキレン基、R<sup>1</sup> は水素原子、低級アルキル基、または

【0014】

【化4】



【0015】（式中A<sup>2</sup> は直接結合またはアルキレン基を、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> は水素原子または低級アルキル基を示す）で表わされる基、R<sup>2</sup> は水素原子または低級アルキル

\*スにより印字を行なうものであり、感熱転写体として受容シートに接する側の面に熱溶融性インキ層や熱昇華性染料含有層等の熱転写インキ層を設けたものが一般的に知られている。最近では、印字性能及び印字速度の向上が望まれ、ベースフィルムの膜厚を薄くしたり、加熱ヘッドにかかる熱量を多くしたりする工夫がなされているが、これらの方法ではベースフィルムにかかる熱負荷が大きくなり、ベースフィルムが溶融されて加熱ヘッドの走行に支障をきたすといった問題点が生じる。このような現象を一般に熱スティックという。

【0010】この熱スティックを改善するために、種々の試みが提案されている。例えば、特開昭55-7467号ではシリコーン樹脂、エポキシ樹脂等の耐熱性樹脂をベースフィルム的一方の面に塗布する方法が提案されているが、これらの耐熱性樹脂を塗膜化するためには100℃以上で数時間の加熱硬化処理を必要とするのに加え、シリコーン樹脂はベースフィルムに対する密着性が、またエポキシ樹脂は皮膜表面の潤滑性が劣っており、満足できる熱スティック防止効果は得られていないのが現状である。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明者等は上記諸問題を考慮して、ガスバリア性に優れ、透明であり、非処理物の物性を損なわないような可撓性を有する表面処理被膜を形成し得る表面処理用組成物を提供することを目的とし、またこのような優れた特性を持つ表面処理樹脂成形体を提供することを第2の目的とする。さらに、該組成物を利用して高性能な感熱熱転写熱スティック防止剤用塗料を提供することを第3の目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は表面処理用組成物が、(1) 下記一般式(I) で示されるシラン化合物(A)、

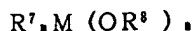
【0013】

【化3】

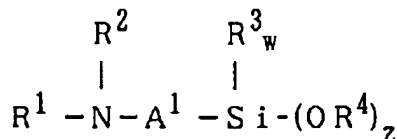
基、R<sup>3</sup>は同一または異なる低級アルキル基、アリール基または不飽和脂肪族残基、R<sup>4</sup>は水素原子、低級アルキル基またはアシル基を意味し（ただしR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>のうち少なくとも1つが水素原子である）、wは0、1、2のいずれか、zは1～3の整数を表わす（ただしw+z=3である）】(2) 該シラン化合物(A)の加水分解縮合物(B)、(3) 該シラン化合物(A)と下記一般式(II)で示される有機金属化合物(C)との共加水分解縮合物(D)

【0016】

5

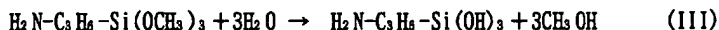


(式中Mは金属元素、 $R^7$  は同一または異なっているが、水素原子、低級アルキル基、アリール基または不飽和脂肪族残基を表わし、 $R^8$  は水素原子、低級アルキル基またはアシル基を表わし、mは0または正の整数、nは1以上の整数でかつm+nは金属元素Mの原子価と一致する)よりなる群から選択される1種以上のシラン化合物成分と、分子内にアミノ基と反応し得る官能基を2個以上有する化合物(E)、および溶媒(F)を含有するものであり、また上記化合物(A)および/もしくは(B)と、上記一般式(II)で示される有機金属化合物(C)および/もしくは該有機金属化合物(C)の加水分解縮合物(G)と、分子内にアミノ基と反応し得る官\*



【0020】(ただし、式中 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, w, z$ の持つ意味は前記と同じである)としては、上記式(I)で表わされる分子内にアミノ基と加水分解縮合性基を有するシラン化合物であれば特に限定されない。

【0021】上記(A)の具体例としては、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリブトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジイソプロポキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジブトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルエチルジメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルエチルジエトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルエチルジイソプロポキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルエチルジブトキ※



【0024】加水分解縮重合は、シラン化合物(A)と水の存在で進行していくが、後述の溶媒(F)中で反応させる方が表面処理用組成物としては有利である。シラン化合物(A)と水のモル比A/Wは0.1~3が好ましい。0.1より小さいと縮重合中にゲル化を起こし易くなり、3より多いと反応に時間がかかり過ぎ、また未反応シラン化合物が残存する可能性もある。反応時間は特に限定されないが、加水分解縮重合反応が完結していることが好ましい。これは予め縮重合したシラン化合物

6

...(II)

\* 能基を2個以上有する化合物(E)、および溶媒(F)を含有するものであることを要旨とする。

【0017】また樹脂成形体表面の少なくとも片面を上記表面処理用組成物で処理した表面処理樹脂成形体、および該組成物を用いた感熱転写熱スティック防止剤用塗料も本発明に含まれる。

【0018】

【作用】本発明において用いられる下記一般式(I)で示されるシラン化合物(A)

【0019】

【化5】

...(I)

※シラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、γ-アミノプロピルトリブトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジイソプロポキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジブトキシシラン、γ-アミノプロピルエチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルエチルジエトキシシラン、γ-アミノプロピルエチルジイソプロポキシシラン、γ-アミノプロピルエチルジブトキシシラン、γ-アミノプロピルトリアセトキシシラン等が挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0022】化合物(B)として表わされるのは、上記例示したシラン化合物(A)より選択される1種または2種以上の化合物を予め加水分解して縮(重)合した化合物である。例えばシラン化合物(A)としてγ-アミノプロピルトリメトキシシランを用いた場合、加水分解縮合反応は次式で示される。

【0023】

(B)を用いる場合には、十分に加水分解縮重合が行なわれている方が体積収縮が少なくなり、表面処理被膜中のクラックの発生を抑制できるためである。

【0025】本発明の表面処理用組成物には前記シラン化合物(A)と有機金属化合物(C)を予め共加水分解縮合したものも利用できる。シラン化合物(A)との共加水分解縮合物(D)を形成することができる有機金属化合物(C)としては、下記一般式(II)で表わせるものであれば特に限定されない。

【0026】

 $R^7, M (OR^8),$ 

(ただし、M、 $R^7$ 、 $R^8$ 、m、nは前記と同じ意味を持つ)

【0027】具体例としては、テトラメトキシシラン、  
 テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、  
 テトラブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メ  
 チルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシ  
 ラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシ  
 シラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソ  
 プロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、ジメチル  
 ジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチル  
 ジイソプロポキシシラン、ジメチルジブトキシシラン、  
 ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシ  
 ラン、ジエチルジイソプロポキシシラン、ジエチルジブ  
 トキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリ  
 エトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドプロピルトリメトキシシ  
 ラン、 $\gamma$ -グリシドプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -  
 メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロ  
 ロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピ  
 ルトリメトキシシラン等のアルコキシシラン類；チタニ  
 ウムテトラエトキシド、チタニウムテトライソプロポキ  
 シド、チタニウムテトラブトキシド等のチタニウムアル  
 コキシド類；ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニ  
 ウムテトライソプロポキシド、ジルコニウムテトラブト  
 キシド等のジルコニウムアルコキシド類；アルミニウム  
 トリエトキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、  
 アルミニウムトリブトキシド等のアルミニウムアルコキ  
 ド類；テトラアセトキシシラン、メチルトリアセトキシ  
 シラン等のアシロキシシラン類；トリメチルシラノール  
 等のシラノール類が挙げられる。これらの1種または2  
 種以上を用いて前記シラン化合物(A)と加水分解して  
 縮合させることによって共加水分解縮合物(D)が生成  
 する。反応は、シラン化合物(A)を加水分解縮重合す  
 る場合の前述の条件と同じように行なえば良い。

【0028】本発明の表面処理用組成物に用いられるシ  
 ラン化合物成分は、前記シラン化合物(A)と、該シラ  
 ン化合物(A)の加水分解縮合物(B)と、上記有機金  
 属化合物(C)と該シラン化合物(A)との共加水分解  
 縮合物(D)よりなる群から選択される1種以上のもの  
 であるが、本発明では別の態様として前記シラン化合物  
 (A)と該シラン化合物(A)の加水分解縮合物(B)  
 のいずれかまたは両方と、上記有機金属化合物(C)の  
 加水分解縮合物(G)と有機金属化合物(C)のいずれ  
 かまたは両方とを組み合わせる形でシラン化合物成分と  
 して用いることもできる。上記金属化合物(C)あるい  
 はその加水分解縮合物(G)は被膜の耐薬品性、耐熱性  
 の向上に有効である。

【0029】この場合、有機金属化合物(C)および/  
 またはその加水分解縮合物(G)は、シラン化合物成分

…(II)

に対して0~200モル%程度、好ましくは0~100  
 モル%使用されることが望まれる。200%より多く使  
 用すると、シラン化合物成分中のアミンを触媒として粒  
 子化し、急にゲル化することがある。

【0030】本発明に用いられるアミノ基と反応し得る  
 官能基を分子内に少なくとも2個以上有する化合物  
 (E)の該官能基とはエポキシ基、カルボキシル基、イ  
 ソシアネート基、オキサゾリン基等であって、これらの  
 官能基は化合物(E)中、同一であっても異なってい  
 てもよい。化合物(E)の具体例としては、エチレングリ  
 コールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジ  
 グリシジルエーテル、トリエチレングリコールジグリシ  
 ジルエーテル、テトラエチレングリコールジグリシジル  
 エーテル、ノナエチレングリコールジグリシジルエー  
 テル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ジブ  
 ロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピ  
 レングリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサ  
 ンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコ  
 ールジグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエ  
 ーテル、o-フタル酸ジグリシジルエーテル、グリセロ  
 ールジグリシジルエーテル等のジグリシジルエーテル  
 類；グリセロールトリグリシジルエーテル、ジグリセロ  
 ールトリグリシジルエーテル、トリグリシジルトリス  
 (2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、トリメチ  
 ロールプロパントリグリシジルエーテル等のトリグリシ  
 ジルエーテル類；ペンタエリスリトールテトラグリシジ  
 ルエーテル等のテトラグリシジルエーテル類；その他ポ  
 リグリシジルエーテル類あるいはグリシジル基を官能基  
 として有する重合体類；酒石酸、アジピン酸等のジカル  
 ボン酸類；ポリアクリル酸等の含カルボキシル基重合  
 体；ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイ  
 ソシアネート等のイソシアネート類；オキサゾリン含有  
 重合体；脂環式エポキシ化合物等が挙げられ、これらの  
 うち1種または2種以上を用いることができるが、反応  
 性の面からグリシジル基を2個以上有している化合物が  
 好ましく用いられる。

【0031】この化合物(E)の使用量は前記シラン化  
 合物成分の総量に対して0.1~300重量%、好まし  
 くは1~200重量%とするのが良い。化合物(E)は  
 シラン化合物成分中のアミノ基と反応し架橋剤成分とし  
 て働く。化合物(E)が0.1重量%より少ないと、被  
 膜の可撓性が不十分となり、300重量%を超えて使用  
 すると、ガスバリア性が低下する可能性があるため好ま  
 しくない。

【0032】本発明で用いられる溶媒(F)としては、  
 シラン化合物成分および化合物(E)が溶解するような  
 溶媒であれば特に限定されないが、具体的には、メタノ  
 ール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ペ

ンタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；トルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の炭化水素類；メチルアセテート、エチルアセテート、プロピルアセテート、ブチルアセテート等のアセテート類；その他エチルフェノールエーテル、プロピルエーテル、テトラヒドロフラン等が挙げられ、これらの1種以上を混合して用いることができる。これらの中でもアルコール類が好ましく用いられる。またこれらの溶媒を用いて前述の加水分解縮合反応を行なうことが望ましい。

【0033】本発明の表面処理用組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、硬化触媒、濡れ性改良剤、可塑剤、消泡剤、増粘剤等の無機、有機系各種添加剤を必要に応じて添加することができる。

【0034】本発明の表面処理用組成物によって被覆される基材としては樹脂成形体が使用される。成形体を形成する樹脂としては特に限定されないが、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ポリブチレンテレフタレートやこれらの共重合体等のポリエステル系樹脂；ポリオキシメチレン等のポリアミド系樹脂；ポリスチレン、ポリ（メタ）アクリル酸エステル、ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニル、ポリカーボネート、セロファン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、アイオノマー樹脂、フッ素樹脂等の熱可塑性樹脂；メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ユリア樹脂、珪素樹脂等の熱硬化性樹脂等が挙げられる。

【0035】成形体の形状としては、フィルム状、シート状、ボトル状等用途に応じて選択できる。特に加工のし易さから、熱可塑性プラスチックフィルムが好ましい。

【0036】表面処理用組成物を上記樹脂成形体に被覆する方法は特に限定されず、ロールコーティング法、ディップコーティング法、バーコーティング法、ノズルコーティング法あるいはこれらを組み合わせた方法が採用される。なお、被覆を行なう前に樹脂成形体にコロナ処理等の表面活性化処理や、ウレタン樹脂等の公知のアンカー処理を行なうこともできる。また表面処理用組成物を樹脂成形体に被覆した後にラミネート処理や他の公知の処理を行なってもよい。

【0037】被覆後は被膜の硬化および乾燥を行なう

が、本発明の表面処理用組成物は常温でも硬化・乾燥する。より早く硬化・乾燥させる場合には、樹脂成形体の耐熱温度以下で加熱するとよい。被膜の厚みは、乾燥後で0.001~20 $\mu$ m、より好ましくは0.01~10 $\mu$ mが適している。0.001 $\mu$ mより薄いと被膜が均一にならずピンホールが発生し易くなり、また20 $\mu$ mより厚くすると被膜にクラックが生じ易くなるので好ましくない。

【0038】本発明の表面処理用組成物は感熱熱転写材用熱スティック防止剤にも適用することができる。その適用例を図1に示した。ベースフィルム1の一方の面に熱転写性インキ層2を設け、他方の面に本発明の熱スティック防止剤からなる熱スティック防止層3を設けることによって、感熱熱転写材が構成されている。熱転写性インキ層2は従来使用されている熱溶融性インキ層や熱昇華性染料含有層等であり、従来公知の方法で塗工または印刷されによって形成される。本発明の熱スティック防止層3は、耐熱性を有し、滑り性が良く、熱スティック防止能が大きいものであり、かつ通常の塗工機や印刷機などにより、容易にベースフィルムに適用できるものである。

【0039】また、必要により、ベースフィルム1と熱スティック防止層3の間に接着層を設けることも可能である。熱スティック防止層の厚さは、0.1~5 $\mu$ mが好適である。熱スティック防止層3は、本発明の表面処理用組成物を用いて従来公知の方法で塗工または印刷によって形成でき、その形成に際し硬化触媒を必要に応じて使用してもよい。

【0040】ベースフィルムは従来使用されているものが使用でき、例えばポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、セルロースアセテートフィルム、ポリプロピレンフィルム、セロハン等である。

【0041】本発明の表面処理用組成物においては、シラン化合物成分として硬化時の体積収縮が少ない加水分解縮合物（B）または（C）を多く用いると、確実に被膜中のクラックの発生を防止することができる。また、有機金属化合物（C）やその加水分解縮合物（G）の併用は、被膜の耐熱性や耐薬品性の向上に有効である。

【0042】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、特性試験の評価方法は次のように行なった。

【0043】〈酸素透過度〉JIS K 7126に従い、東洋精機製作所製のガス透過率測定装置により測定した。

〈可撓性〉表面処理用組成物を25 $\mu$ mポリエチレンテレフタレート（以下PETと略す）にディッピング法で所定の厚さに塗布した後、乾燥した被覆フィルムを180°に折り曲げ、クラックが生じなかったものを○、クラックが生じたものを×とした。

〈透明性〉可撓性評価試験と同様にして被覆処理したP

ETフィルムを未処理のものと目視によって比較し、透明度に差がないものを○、白濁等の濁りが生じたものを×とした。

【0044】参考例1（樹脂成形体の前処理）

ウレタンコート剤タケネートA-3（武田薬品社製）25gとタケラックA-310（同社製）150g、および酢酸エチルフェノール500gを混合し、ウレタンアンダーコート剤を得た。このアンダーコート剤を25 $\mu$ mPETフィルムにディッピング法によって2.0 $\mu$ m厚に塗布し、120℃で30分乾燥を行なった。得られたフィルムは、透明で可撓性は○、酸素透過度は70.01cc/m<sup>2</sup>・24hrs・atmであった。

【0045】実施例1

$\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン（以下APT Mと略す）15g、メタノール120gを混合した液に、エチレングリコールジグリシジルエーテル（以下1EDGEと略す）2gを加え、21℃で5時間攪拌し表面処理用組成物1を得た。この組成物1を参考例1で得られた樹脂成形体にディッピング法によって0.2 $\mu$ m厚に塗布し、21℃で24時間放置し乾燥した。得られた表面処理フィルムは、透明で可撓性は○、酸素透過度は6.12cc/m<sup>2</sup>・24hrs・atmであった。

【0046】実施例2

APT M15g、メタノール60g、水1.5gを混合して、21℃で24時間攪拌しAPT M加水分解縮合物を得た。このAPT M加水分解縮合物溶液中へ1EDGE2gを加え、21℃で5時間攪拌し表面処理用組成物を得た。この組成物を参考例1で得られた樹脂成形体にディッピング法によって0.4 $\mu$ m厚に塗布し、21℃で24時間放置し乾燥

した。得られた表面処理フィルムは、透明で可撓性は○、酸素透過度は2.92cc/m<sup>2</sup>・24hrs・atmであった。

【0047】実施例3～13

表1に示したように種々の条件を変えた以外は実施例2と同じようにして表面処理フィルムを作成し、特性試験を行なった。結果を表1に併記した。

【0048】実施例14

APT M15g、メタノール120g、水1.5gを混合して、21℃で24時間攪拌しAPT M加水分解縮合物を得た。このAPT M加水分解縮合物溶液中へ1EDGE2gを加え、21℃で5時間攪拌し、テトラメトキシシラン（以下TMOSと略す）5gを加え表面処理用組成物を得た。この組成物を実施例1と同様に塗布、乾燥後特性試験を行ない、結果を表1に併記した。

【0049】実施例15

TMOS15.8g、メタノール124.8g、水3.0g、濃塩酸0.4gを混合して、21℃で24時間攪拌しTMOS加水分解縮合物を得た。このTMOS加水分解縮合物溶液中へ、APT M15g、1EDGE2gを加え、21℃で5時間攪拌し、表面処理用組成物を得た。この組成物を実施例1と同様に塗布、乾燥後特性試験を行ない、結果を表1に併記した。

【0050】実施例16

APT M15gとメタノール120g、1EDGE2gを混合し21℃で5時間攪拌した後、TMOS5gを加え表面処理用組成物を得た。この組成物を実施例1と同様に塗布、乾燥後特性試験を行ない、結果を表1に併記した。

【0051】

【表1】

実施例 No.	シラン化合物成分	多官能 化合物	膜厚 $\mu\text{m}$	可撓性	透明性	酸素* 透過度
	シラン化合物・金属化合物					
参考例	(基材+アンダーコート)	—		○	○	70.01
1	APTМ (15g)	1EDGE (2g)	0.2	○	○	6.12
2	APTМ (15g) の 加水分解縮合物	1EDGE (2g)	0.4	○	○	2.92
3	APTМ (15g) の 加水分解縮合物	2EDGE (2g)	0.5	○	○	4.92
4	APTМ (15g) の 加水分解縮合物	4EDGE (2g)	0.7	○	○	5.17
5	APTМ (15g) の 加水分解縮合物	PE4GE (2g)	0.5	○	○	6.33
6	APTМ (15g) の 加水分解縮合物	1EDGE (4g)	0.8	○	○	4.52
7	APTМ (15g) の 加水分解縮合物	1EDGE (6g)	0.9	○	○	4.89
8**	APTМ (15g) の 加水分解縮合物	1EDGE (2g)	0.5	○	○	3.56
9	APTE (15g) の 加水分解縮合物	1EDGE (2g)	0.4	○	○	8.59
10	NAEAPTМ (15g) の 加水分解縮合物	1EDGE (2g)	0.4	○	○	9.87
11	APTМ (15g) と TMOS (1g) との共加水分解縮合物	4EDGE (2g)	0.5	○	○	8.92
12	APTМ (15g) と MTMOS (1g) との共加水分解縮合物	4EDGE (2g)	0.4	○	○	7.65
13	APTМ (15g) と TBOT (1g) との共加水分解縮合物	4EDGE (2g)	0.4	○	○	9.97
14	APTМ (15g) の加水分解縮合 物と TMOS (5g) との混合物	1EDGE (2g)	0.4	○	○	7.58
15	TMOS (15.8g) の加水分解縮 合物と APTМ (15g) の混合物	1EDGE (2g)	0.4	○	○	5.22
16	APTМ (15g) と TMOS (5g) 混合物	1EDGE (2g)	0.3	○	○	7.65

\* 酸素透過度の単位は  $[\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hrs} \cdot \text{atm}]$  である。

\*\* 実施例 8 の乾燥条件は  $80^\circ\text{C}$ 、30分で、その他はすべて  $21^\circ\text{C}$  24時間乾燥である。

【0052】なお、表1および表2中の化合物の略号は次のとおりである。

APTМ :  $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン

APTE :  $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン

NAEAPTМ : N- $\beta$  (アミノエチル)  $\gamma$ -アミノプロ

ピルトリメトキシシラン

TMOS : テトラメトキシシラン

TEOS : テトラエトキシシラン

MTMOS : メチルトリメトキシシラン

TBOT : チタニウムテトラブトキシド

GPTМ :  $\gamma$ -グリシドプロピルトリメトキシシ

ラン

## 15

V T M : ビニルトリメトキシシラン  
 1 E D G E : エチレングリコールジグリシジルエーテル  
 2 E D G E : ジエチレングリコールジグリシジルエーテル  
 4 E D G E : テトラエチレングリコールジグリシジルエーテル  
 P E 4 G E : ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル  
 E G : エチレングリコール  
 H M D A : ヘキサメチレンジアミン

## 【0053】比較例1

A P T M 15g、メタノール120gを混合してそのまま参考例1で得られた樹脂成形体に塗布し、乾燥した。得られた表面処理フィルムの膜厚は0.1  $\mu$ mで透明であった。また可撓性は×、酸素透過度は5.98cc/m<sup>2</sup>・24hrs・atmであった。

## 【0054】比較例2

A P T M 15g、メタノール60g、水1.5gを混合して、21℃で24時間攪拌しA P T M加水分解縮合物を得た。このA P T M加水分解縮合物をそのまま参考例1で得られた樹脂成形体に塗布し、乾燥した。得られた表面処理フィルムの膜厚は0.3  $\mu$ mで透明であった。また可撓性は×、酸素透過度は2.70cc/m<sup>2</sup>・24hrs・atmであった。

## 【0055】比較例3～10

表2に示したように種々の条件を変えた以外は比較例1と同じようにして表面処理フィルムを作成し、特性試験を行なった。結果を表2に併記した。

## 【0056】比較例11

## 16

A P T M 15g、メタノール5g、水1.5gを混合して、21℃で24時間攪拌しA P T M加水分解縮合物を得た。このA P T M加水分解縮合物へ1 E D G E 2gを加え、21℃で5時間攪拌し表面処理用組成物を得た。この組成物を参考例1で得られた樹脂成形体に厚めに塗布し、乾燥した。得られた表面処理フィルムの膜厚は21.0  $\mu$ mで透明であったが、可撓性は×、酸素透過度は69.21cc/m<sup>2</sup>・24hrs・atmであった。

## 【0057】比較例12

10 A P T M 15g、メタノール120g、水1.5gを混合して、21℃で24時間攪拌しA P T M加水分解縮合物を得た。このA P T M加水分解縮合物溶液中へT M O S 5gを加え表面処理用組成物を得た。この組成物を実施例1と同様に塗布、乾燥後特性試験を行ない、結果を表2に併記した。

## 【0058】比較例13

20 T M O S 15.8g、メタノール124.8g、水3.0g、濃塩酸0.4gを混合して、21℃で24時間攪拌しT M O S加水分解縮合物を得た。このT M O S加水分解縮合物溶液中へ、A P T M 15gを加え表面処理用組成物を得た。この組成物を実施例1と同様に塗布、乾燥後特性試験を行ない、結果を表2に併記した。

## 【0059】比較例14

A P T M 15gとメタノール120gを混合した後、T M O S 5gを加え表面処理用組成物を得た。この組成物を実施例1と同様に塗布・乾燥後、特性試験を行ない、結果を表2に併記した。

## 【0060】

## 【表2】

比較例 No.	シラン化合物成分	多官能 化合物	膜厚 $\mu\text{m}$	可撓性	透明性	酸素* 透過度
	シラン化合物・金属化合物					
参考例	(基材+アンダーコート)	—		○	○	70.01
1	APTМ (15g)	—	0.1	×	○	5.98
2	APTМ (15g) の 加水分解縮合物	—	0.1	×	○	2.70
3	APTМ (15g) の 加水分解縮合物	EG (2g)	0.3	×	×	68.19
4	APTМ (15g) の 加水分解縮合物	1EDGE (0.01g)	0.2	×	○	2.81
5	APTМ (15g) の 加水分解縮合物	1EDGE (60g)	5.0	○	×	51.34
6	GPTМ (15g) の 加水分解縮合物	1EDGE (2g)	0.5	×	×	69.25
7	VTМ (15g) の 加水分解縮合物	1EDGE (2g)	0.4	×	×	67.37
8	TEOS (15g) の 加水分解縮合物	1EDGE (2g)	0.5	×	×	67.99
9	GPTМ (15g) の 加水分解縮合物	HMDA (2g)	ゲル化のため測定不能			
10	APTМ (2g) と TMOS (6g) との 共加水分解縮合物	1EDGE (2g)	0.8	×	×	68.72
11	APTМ (15g) の 加水分解縮合物	1EDGE (2g)	21.0	×	○	69.21
12	APTМ (15g) の加水分解縮合物と TMOS (5g) との混合物	—	0.3	×	○	8.10
13	TMOS (1g) の加水分解縮合物と APTМ (15g) との混合物	—	0.3	×	○	6.59
14	APTМ (15g) と TMOS (5g) との 混合物	—	0.2	×	○	8.23

\* 酸素透過度の単位は  $[\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hrs} \cdot \text{atm}]$  である。

\*\* 比較例はすべて  $21^\circ\text{C}$  24時間乾燥である。

#### 【0061】実施例17

メタノール100gに水2.0gを加えて攪拌した後、この液へ  $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン20g を  $30^\circ\text{C}$  条件下で30分かけて滴下した。 $30^\circ\text{C}$  で30分攪拌の後、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルを3g 加え、さらに攪拌を1時間続け、ポリマー溶液1を得た。

【0062】このポリマー溶液1を厚さ  $6\mu\text{m}$  のポリエチレンテレフタレートベースフィルムの片面にパーコーターで塗布した後加熱乾燥して、厚さ  $1.5\mu\text{m}$  の熱スティック防止層を形成した。次いで、ベースフィルムのもう一方の面に厚さ  $2\mu\text{m}$  の熱転写性インキ層を設け、感熱熱転写材(1)を得た。

【0063】得られた感熱熱転写材(1)について、サーマルヘッド印字試験装置(松下電子部品(株))を使用して、記録紙に熱転写試験を行ない、熱転写試験時の熱スティック現象の有無をサーマルヘッドの走行状態を観察することにより評価した。また、熱転写試験後のサーマルヘッドの汚染状態も調べた。これらの結果を表3に示した。なお試験条件は、加電圧:  $20\text{V}$ 、印字速度:  $2\text{ミリ秒}$  である。

#### 【0064】実施例18

$\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン20g とジエチレングリコールジグリシジルエーテル4g を混合し、 $30^\circ\text{C}$  で3時間攪拌した。この液へ、エタノール100gと水2.0gを

1時間で滴下し、さらに2時間攪拌を続けポリマー溶液2を得た。

【0065】このポリマー溶液2を厚さ6 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレートのベースフィルムの片面にパーコーターで塗布した後乾燥して、厚さ1.5 $\mu$ mの熱スティック防止層を形成した。次いで、ベースフィルムのもう一方の面に厚さ2 $\mu$ mの転写性インキ層を設け、感熱熱転写材(2)を得た。実施例17と同様に性能を評価して、結果を表3に併記した。

#### 【0066】実施例19

エタノール100gに水1.5gを加えて攪拌した後、この液へN- $\beta$  (アミノエチル)  $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン20gを30℃で30分かけて滴下した。30℃で3時間攪拌の後、ノナエチレングリコールジグリシジルエーテルを2g加え、さらに攪拌を1時間続け、ポリマー溶液3を得た。

【0067】このポリマー溶液3を厚さ6 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレートのベースフィルムの片面にパーコーターで塗布した後加熱乾燥して、厚さ1.5 $\mu$ mの熱スティック防止層を形成した。次いで、ベースフィルムのもう一方の面に厚さ2 $\mu$ mの熱転写性インキ層を設け、感熱熱転写材(3)を得た。実施例17と同様に性能を評価して、結果を表3に併記した。

#### 【0068】比較例15

実施例17において、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルを使用しない以外は実施例17と同様にして、比較用の感熱熱転写材用熱スティック防止剤を調製した。これを用いて、実施例17と同様にして熱スティック防止層を形成し、次いで熱転写性インキ層を設け、比較熱転写材(1)を得た。実施例17と同様に性能を評価して、結果を表3に併記した。

#### 【0069】比較例16

実施例18において、エチレングリコールジグリシジルエーテルの代わりにジエチレングリコールジメチルエーテルを使用した以外は実施例18と同様にしてポリマー溶液を調製した。これを用いて実施例18と同様に熱スティック防止層を形成し、次いで熱転写性インキ層を設け、比較熱転写材(2)を得た。実施例17と同様に性能を評価して、結果を表3に併記した。

#### 【0070】比較例17

実施例17において、熱スティック防止層を形成しなかった以外は実施例17と同様にして、比較熱転写材(3)を得た。実施例17と同様に性能を評価して、結果を表3に併記した。

#### 【0071】

#### 【表3】

10

20

30

40

50

熱転写試験に用いた感熱熱転写材	熱スティック現象の有無	サーマルヘッドの汚染
実施例17 感熱熱転写材(1)	なし	なし
実施例18 感熱熱転写材(2)	なし	なし
実施例19 感熱熱転写材(3)	なし	なし
比較例15 比較熱転写材(1)	若干有り(注1)	なし
比較例16 比較熱転写材(2)	あり	あり
比較例17 比較熱転写材(3)	あり	あり(注2)

注1：サーマルヘッドの走行時にスムースさを欠く  
注2：溶融したポリエステルフィルムが付着

#### 【0072】

【発明の効果】本発明の表面処理用組成物を用いることにより、ガスバリア性、可撓性に優れた透明な被膜を形成することができた。本発明の表面処理樹脂成形体は包装材料分野等でのガスバリア材として有用である。また、本発明の表面処理用組成物を用いて得られる感熱熱転写熱スティック防止剤用塗料は、耐熱性、滑りに優れると共に、高い熱スティック防止能を有する塗膜を与えることができた。

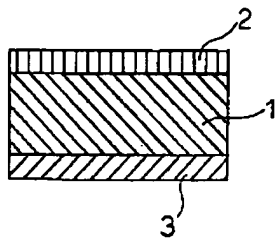
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】感熱熱転写材用熱スティック防止剤の適用例を示す断面拡大説明図である。

#### 【符号の説明】

- 1 ベースフィルム
- 2 熱転写性インキ層
- 3 熱スティック防止層

【図1】



---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 185/00	PMW	7167-4 J		
// C 0 8 L 63:00		8830-4 J		